

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-292167
(43)Date of publication of application : 04.11.1998

(51)Int.Cl. C09K 3/10
// C08G 77/20
C08L 83/06

(21)Application number : 10-016306 (71)Applicant : GENERAL ELECTRIC CO <GE>
(22)Date of filing : 29.01.1998 (72)Inventor : LIN CHIU-SING
LUCAS GARY MORGAN
FITZSIMMONS KIMBERLY M

(30)Priority
Priority number : 97 795009 Priority date : 05.02.1997 Priority country : US

(54) ROOM TEMPERATURE CURING SILICONE COMPOSITION REDUCED IN STRINGING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a silicone composition capable of reducing a stringing phenomenon by adding a nonionic surfactant selected from a specified group thereto.

SOLUTION: This composition contains (A) an organopolysiloxane represented by the formula $\text{HO}(\text{RR}'\text{SiO})_x\text{H}$ [R and R' are each a 1-40C monovalent hydrocarbon; (x) is a value so as to provide the viscosity of organopolysiloxane with about 500-2,000,000 centipoises], (B) an organosilicon compound or a partially hydrolyzate thereof, selected from a group of compound such as the formula $\text{RaSi}(\text{ON}=\text{CR}'_2)_4-a$ [(a) is 0, 1 or 2] or the formula $\text{RaSi}(\text{OR}')_4-a$, and having two hydrolyzable molecular moieties, (C) a nonionic surfactant selected from polyethylene glycol, polypropylene glycol, an ethoxylated castor oil, etc., (D) a filler for reinforcing and (E) a condensation curing catalyst and has ≤ 3.5 inches value of stringiness. Therefore, the objective effects can be expected.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-292167

(43)公開日 平成10年(1998)11月4日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 K 3/10

C 0 9 K 3/10

G

// C 0 8 G 77/20

C 0 8 G 77/20

C 0 8 L 83/06

C 0 8 L 83/06

審査請求 未請求 請求項の数28 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平10-16306

(22)出願日 平成10年(1998)1月29日

(31)優先権主張番号 08/795009

(32)優先日 1997年2月5日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 390041542

ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
GENERAL ELECTRIC CO
MPANY

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
クタデイ、リバーロード、1番

(72)発明者 チウーシング・リン

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
クタデイ、フォックスヒル・ドライブ、
2187番

(74)代理人 弁理士 生沼 徳二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 糸引きの減少された室温硬化性シリコーン組成物

(57)【要約】

【課題】 糸引きの減少された室温硬化性シリコーンシーラント組成物。

【解決手段】 特定の群の非イオン界面活性剤から選ばれた非イオン界面活性剤を添加すると室温硬化性シリコーンシーラントにおける糸引きの現象が3.5インチ以下に減少される。糸引きとはシーラントを塗布したときに塗布圧力を開放した後にシーラントのビードが糸引く傾向である。

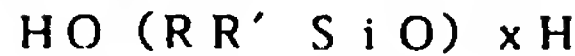
(2)

特開平10-292167

1

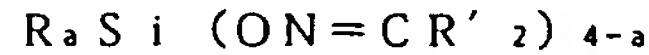
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 式



(式中、RおよびR'は1～40の炭素原子を有する個々に選択された一価の炭化水素基であり、xはオルガノポリシロキサンが25℃で約500～200,000センチポイズとなる値を有する)のオルガノポリシロキサン、

(B) 式



(式中、RおよびR'は1～40の炭素原子を有する個々に選択された一価の炭化水素基であり、aは0、1または2である)、



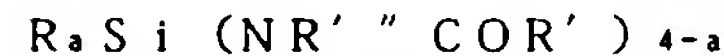
(式中、RおよびR'は1～40の炭素原子を有する個々に選択された一価の炭化水素基であり、aは0、1または2である)、



(式中、RおよびR'は1～40の炭素原子を有する個々に選択された一価の炭化水素基であり、aは0、1または2である)、



(式中、RおよびR'は1～40の炭素原子を有する個々に選択された一価の炭化水素基であり、R''は水素またはRと同じであり、aは0、1または2である)、および



(式中、RおよびR'は1～40の炭素原子を有する個々に選択された一価の炭化水素基であり、R''は1～40の炭素原子を有する個々に選択された一価の炭化水素基であり、aは0、1または2である)を有する化合物の群から選ばれた分子あたり少なくとも2つの加水分解可能な分子部分を有する有機珪素化合物またはその部分加水分解生成物、

(C) ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エトキシ化ひまし油、オレイン酸エトキシレート、アルキルフェノールエトキシレート、エチレンオキシド(EO)とプロピレンオキシド(PO)のコポリマーおよびシリコーンポリエーテルコポリマーからなる群の非イオン界面活性剤から選ばれた非イオン界面活性剤化合物、

(D) 強化用充填剤、および

(E) 縮合硬化触媒を含み、糸引きが3.5インチ以下である、室温硬化性シーラント組成物。

【請求項2】 (C)がポリエチレングリコールである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 (B)が $\text{R}_a\text{Si}(\text{OR}')_{4-a}$ である請求項2記載の組成物。

【請求項4】 RおよびR'がメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、トリフルオロプロピル、n-ブ

2

チル、i-ブチル、t-ブチル、フェニルおよびトリルからなる群から個々に選ばれる請求項3記載の組成物。

【請求項5】 aが0である請求項4記載の組成物。

【請求項6】 aが1である請求項4記載の組成物。

【請求項7】 aが2である請求項4記載の組成物。

【請求項8】 (B)が $\text{R}_a\text{Si}(\text{OCOR}')_{4-a}$ である請求項2記載の組成物。

【請求項9】 RおよびR'がメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、トリフルオロプロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、フェニルおよびトリルからなる群から個々に選ばれる請求項8記載の組成物。

【請求項10】 aが0である請求項9記載の組成物。

【請求項11】 aが1である請求項9記載の組成物。

【請求項12】 aが2である請求項9記載の組成物。

【請求項13】 (C)がシリコーンポリエーテルコポリマーである請求項1記載の組成物。

【請求項14】 (B)が $\text{R}_a\text{Si}(\text{OR}')_{4-a}$ である請求項13記載の組成物。

【請求項15】 RおよびR'がメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、トリフルオロプロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、フェニルおよびトリルからなる群から個々に選ばれる請求項14記載の組成物。

【請求項16】 aが0である請求項15記載の組成物。

【請求項17】 aが1である請求項15記載の組成物。

【請求項18】 aが2である請求項15記載の組成物。

【請求項19】 (B)が $\text{R}_a\text{Si}(\text{OCOR}')_{4-a}$ である請求項13記載の組成物。

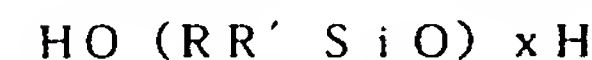
【請求項20】 RおよびR'がメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、トリフルオロプロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、フェニルおよびトリルからなる群から個々に選ばれる請求項19記載の組成物。

【請求項21】 aが0である請求項20記載の組成物。

【請求項22】 aが1である請求項20記載の組成物。

【請求項23】 aが2である請求項20記載の組成物。

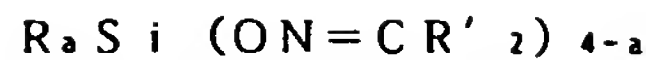
【請求項24】 (A) 式



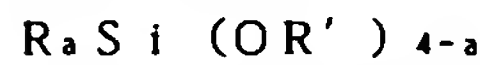
(式中、RおよびR'は1～40の炭素原子を有する個々に選択された一価の炭化水素基であり、xはオルガノポリシロキサンの粘度が25℃で約500～200,000センチポイズとなる値を有する)のオルガノポリシロキサン、

(B) 式

3



(式中、RおよびR'は1～40の炭素原子を有する個々に選択された一価の炭化水素基であり、aは0、1または2である)、



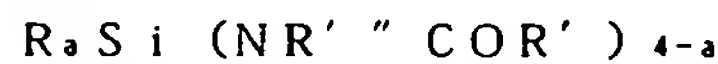
(式中、RおよびR'は1～40の炭素原子を有する個々に選択された一価の炭化水素基であり、aは0、1または2である)、



(式中、RおよびR'は1～40の炭素原子を有する個々に選択された一価の炭化水素基であり、aは0、1または2である)、



(式中、RおよびR'は1～40の炭素原子を有する個々に選択された一価の炭化水素基であり、R''は水素またはRと同じであり、aは0、1または2である)、および



(式中、RおよびR'は1～40の炭素原子を有する個々に選択された一価の炭化水素基であり、R''は1～40の炭素原子を有する個々に選択された一価の炭化水素基であり、aは0、1または2である)を有する化合物の群から選ばれた分子あたり少なくとも2つの加水分解可能な分子部分を有する有機珪素化合物またはその部分加水分解生成物、

(C) ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エトキシ化ひまし油、オレイン酸エトキシレート、アルキルフェノールエトキシレート、エチレンオキシド(EO)とプロピレンオキシド(PO)のコポリマーおよびシリコーンポリエーテルコポリマーからなる群の非イオン界面活性剤から選ばれた非イオン界面活性剤化合物、

(D) 強化用充填剤、および

(E) 縮合硬化触媒から本質的になる室温硬化性シーラント組成物。

【請求項25】 (a) 室温硬化性シリコーンシーラント組成物を調製し、そして(b) この室温硬化性シリコーンシーラント組成物に非イオン界面活性剤を加えて糸引きを3.5インチ以下とする、ことからなる室温硬化性シリコーンシーラント組成物の糸引きを減少する方法。

【請求項26】 前記非イオン界面活性剤がポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エトキシ化ひまし油、オレイン酸エトキシレート、アルキルフェノールエトキシレート、エチレンオキシド(EO)とプロピレンオキシド(PO)のコポリマーおよびシリコーンポリエーテルコポリマーからなる群から選ばれる請求項25記載の方法。

【請求項27】 前記非イオン界面活性剤がポリエチレングリコールである請求項26記載の方法。

4

【請求項28】 前記非イオン界面活性剤がシリコーンポリエーテルコポリマーである請求項26記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 発明の分野

本発明は従来の調合組成物に比べて減少された糸引きを示す室温硬化性シリコーンシーラント組成物に係わる。特に本発明はアシルオキシまたはアルコキシ終端ポリジオルガノシロキサンポリマーの縮合により硬化するような組成物に係わる。

10 【0002】 発明の背景

無水の条件下に貯蔵されるオルガノポリシロキサン室温硬化性(RTV)組成物は室温で水または水蒸気に露出されると硬化してエラストマーを生成する。これらのRTV組成物は反応性末端基を有するジオルガノポリシロキサンを分子あたり少なくとも3つの加水分解的に反応性の分子部分を持った有機珪素化合物と混合することによって調製される。既知のRTV組成物は、建築材料のジョイント間の隙間のような各種ジョイント間の隙間、ビルディング内の構造本体と建築材料間およびバスタブと壁または床との間の継ぎ目、浴室内のタイルのひび、洗面台の周りの隙間や洗面台を支える板と壁との間の隙間のような浴室内の隙間、台所の流しおよびその近辺付近の隙間、自動車、鉄道車両、飛行機および船の内部のパネル間の隙間、各種電気器具および機械の内部のプレハブパネル間の隙間、等に係わる用途に対して弾性シーリング材として広く使用されている。その結果、室温硬化性シリコーンシーラントは広範囲のコーキングおよびシーリング用途に利用することができる。

30 【0003】 コーキング材として使用されるときにはこれらのシーラントは強化用または非強化用のいずれでもよい微細に分割された無機材料でしばしば充填されている。強化用充填剤はフュームドシリカ、沈降シリカ、疎水性に処理された沈降シリカ、疎水性に処理されたフュームドシリカ、カーボンブラック、二酸化チタン、酸化第二鉄、酸化アルミニウム、およびその他の金属酸化物でよい。又、非強化用充填剤は炭酸カルシウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸ジルコニウム、タルクおよびベントナイトでよい。アスベスト、ガラス繊維または有機繊維のような繊維状物質もまた有用な充填剤である。

40 RTV組成物中に使用される充填剤の量は所望により本発明の目的に支障をきたさないように選択される。

【0004】 これらのシーラント材が或期間にわたって性能または外観を低下する傾向がある条件に曝されることが考えられるときには、UV安定剤、酸化防止剤、殺菌剤などのような保護添加剤を少量添加することによってこのような品質低下に対してこれらのシーラントはしばしば安定化されている。これらの添加剤は光触媒による劣化に対する抵抗、酸化に対する抵抗(難燃性)および菌の攻撃に対する抵抗のような追加の望ましい特性を加えることによりシーラントの物性プロファイルを補足

する傾向がある。

【0005】何らかの特性に関して性能を改善するためにR T Vシーラントの調合組成物に種々の化合物が添加されている。例えば、米国特許4,247,442にはシーラントの表面上における菌や白かびの成長を減少するために種々のベンズイミダゾール類を混合することが記載され特許請求されている。ベンズイミダゾール化合物類は水に不溶なので、ベンズイミダゾール化合物類自体の混合は満足のいくものではなかった。少量の有機界面活性剤を混合するとベンズイミダゾール化合物類は湿潤性とされ、これによりこれらの化合物類を防白かび剤および防菌剤として機能させることが可能とされている。

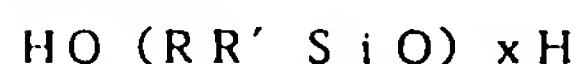
【0006】米国特許4,304,897にはシリコーンポリエーテルコポリマーを含有する室温硬化性シリコーンシーラントが開示されている。このようなシリコーンポリエーテルコポリマーはシーラントを表面に塗布したときの未硬化のシーラントの流れ特性を減少するために一液型R T V組成物に添加されている。このようなシリコーンポリエーテルコポリマーをR T V組成物中に使用すると、ボーイング・フロー・ジグ(Boeing Flow Jig)で測定した塗布後のシリコーンシーラントの流れが顕著に減少されている。

【0007】米国特許5,162,407には硬化の気化段階においてR T Vゴムの成分が移行して分離する傾向を減少するためにフルオロカーボン界面活性剤を使用することを開示している。フルオロカーボン界面活性剤を添加する有用性はR T Vをガラスのような平滑で非多孔質の基体に塗布するときには殊に顕著である。このように、界面活性剤は多くの目的および目標のためにR T V組成物に加えられている。

【0008】R T Vシーラント組成物に関する引き続いた問題は、この組成物が塗布の最中にそして塗布を止めた後ですらシリコーンシーラントの糸を形成する傾向があることである。シリコーンシーラントは吐出し圧力を加えている間はかなり均一な形でコーキング管またはその他の塗布装置から押し出されるが、吐出し力を止めても塗布装置により形成されたシリコーンビードのきれいに切れたカットオフを生じない。シーラントは吐き出し機構のノズルから糸を引く傾向がある。これは外観に問題を生じ、シーラントビードを機能的で且つ魅力的にするためには大いにツーリングが必要とされる。もっと重要なことは、吐出し圧力を止めた後に生ずるひもあるいは糸はシリコーンシーラントを無駄にする。以後この明細書中で糸引き問題と呼ぶこの問題は引き続いた問題である。

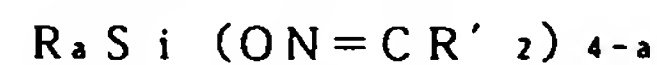
【0009】発明の要約

本発明は、(A)式



(式中、RおよびR'は1～40の炭素原子を有する個々に選択された一価の炭化水素基であり、xはオルガノ

ポリシロキサン(の粘度が25℃で約500～200,000センチポイズとなる値を有する)のオルガノポリシロキサン、(B)式



(式中、RおよびR'は1～40の炭素原子を有する個々に選択された一価の炭化水素基であり、aは0、1または2である)、



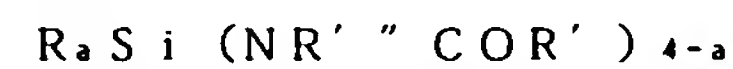
(式中、RおよびR'は1～40の炭素原子を有する個々に選択された一価の炭化水素基であり、aは0、1または2である)、



(式中、RおよびR'は1～40の炭素原子を有する個々に選択された一価の炭化水素基であり、aは0、1または2である)、



(式中、RおよびR'は1～40の炭素原子を有する個々に選択された一価の炭化水素基であり、R''は水素またはRと同じであり、aは0、1または2である)、および



(式中、RおよびR'は1～40の炭素原子を有する個々に選択された一価の炭化水素基であり、R''は1～40の炭素原子を有する個々に選択された一価の炭化水素基であり、aは0、1または2である)を有する化合物の群から選ばれた分子あたり少なくとも2つの加水分解可能な分子部分を有する有機珪素化合物またはその部分加水分解生成物、(C)ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エトキシ化ひまし油、オレイン酸エトキシレート、アルキルフェノールエトキシレート、エチレンオキシド(EO)とプロピレンオキシド(PO)のコポリマーおよびシリコーンポリエーテルコポリマーからなる群の非イオン界面活性剤から選ばれた非イオン界面活性剤化合物、(D)強化用充填剤、および(E)縮合硬化触媒を含み、糸引きが3.5インチ以下である、室温硬化性シーラント組成物を提供する。

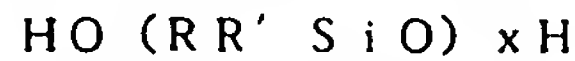
【0010】本発明は又、(a)室温硬化性シリコーンシーラント組成物を調製し、そして(b)この室温硬化性シリコーンシーラント組成物に非イオン界面活性剤を加えて糸引きを3.5インチ以下とする、ことからなる室温硬化性シリコーンシーラント組成物の糸引きを減少する方法をも提供する。

【0011】発明の詳細な記述

本発明は特定の類の界面活性剤化合物を混入されたアセトキシ、ケトキシモおよびアルコキシシリコーンシーラントが思いがけなくも減少された糸引きを示すという発見に基づいている。この界面活性剤化合物の混入量は全組成物の約0.10重量%乃至約3.00重量%、より好ましくは約0.50重量%乃至約1.50重量%、そして最も好ましくは約0.60重量%乃至約1.00重

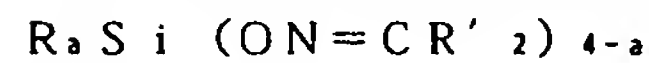
量%の範囲である。

【0012】一般に、本発明の一液型RTVシリコーンシーラントは、(A)式



(式中、RおよびR'は1~40の炭素原子を有する同一でも異なってもよい即ち個々に選択される置換されたまたは置換されていない一価の炭化水素基であり、xはオルガノポリシロキサンの粘度が25℃で約500~2000、000センチポイズとなる値を有する。そのヒドロキシル基の一部はオルガノケトキシム基、カルボキシ基、アセトキシ基、RNH-基(このRは前記に定義の通りである)、カルバモイル基、アルコキシ基、アルキルアルコキシ基またはアリールアルコキシ基のような他の反応性末端基または末端停止基によって置換されていてもよい。)のオルガノポリシロキサン、および

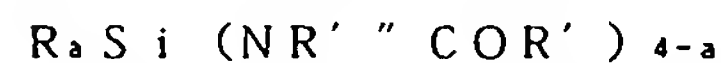
(B)部分加水分解前に種々に以下の式



(式中、RおよびR'は前記に定義されたと同じであって各化合物に対して個々に選択することができ、aは0、1または2である)、



(式中、RおよびR'は前記に定義されたと同じであって個々に選択することができ、R''は水素またはRと同じであり、aは0、1または2である)、または



(式中、RおよびR'は前記に定義されたと同じであり、R''は1~40の炭素原子を有する一価の炭化水素基であり、R、R'およびR''は各々個々に選択することができ、aは0、1または2である。R、R'およびR''は好ましくはメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、トリフルオロプロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、フェニルおよびトリルからなる群から選ばれる)を有する分子あたり少なくとも2つの加水分解可能な分子部分を有する有機珪素化合物またはその部分加水分解生成物を含んでいる。

【0013】これらの有機珪素化合物の非限定的な例は、メチルトリメトキシシラン、N-アミノエチルアミノプロピルトリエトキシシラン、メチルトリス(N,N-ジエチルアミノキシ)シラン、メチルトリス(メチルエチルケトキシモ)シラン、メチルトリス(ジメチルケトキシモ)シラン、ビニルトリス(メチルエチルケトキシモ)シラン、ビニルトリス(ジメチルケトキシモ)シラン、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリス(N-ブチルアミノ)シラン、メチルトリス(シクロヘキシルアミノ)シランおよびメチルトリス(N-メチルアセトアミド)シランである。

【0014】有機珪素化合物(B)は一般にオルガノポ

リシロキサン(A)の反応性末端基のグラム当量につき有機珪素化合物が少なくとも1モル存在するような量で使用される。より好ましくは、有機珪素化合物(B)は一般に成分(A)に対して約1乃至約15重量部の範囲の量で使用され、最も好ましくは(B)は(A)に対して約1乃至約10重量部の範囲の量で使用される。

【0015】成分(C)は、成分(A)および成分

(B)の合計量に基づいて約0.10乃至約4.00重量%、好ましくは成分(A)および成分(B)の合計量に基づいて約0.20乃至約3.00重量%、より好ましくは成分(A)および成分(B)の合計量に基づいて約0.70乃至約2.00重量%、そして最も好ましくは成分(A)および成分(B)の合計量に基づいて約0.80乃至約1.30重量%の範囲の量の、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エトキシ化ひまし油、オレイン酸エトキシレート、アルキルフェノールエトキシレート、エチレンオキシド(EO)とプロピレンオキシド(PO)のコポリマーおよびシリコーンとポリエーテルのコポリマー(シリコーンポリエーテルコポリマー)からなる群の非イオン界面活性剤から選ばれた非イオン界面活性剤化合物を含む。

【0016】成分(D)は強化用充填剤または非強化用充填剤あるいはこれら両者の適当な混合物を含むことができる。強化用充填剤はフュームドシリカ、沈降シリカ、疎水性に処理された沈降シリカ、疎水性に処理されたフュームドシリカ、カーボンブラック、二酸化チタン、酸化第二鉄、酸化アルミニウム、およびその他の金属酸化物でよい。又、非強化用充填剤は炭酸カルシウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸ジルコニウム、タルクおよびベントナイトでよい。アスベスト、ガラス繊維または有機繊維のような繊維状物質もまた有用な充填剤である。RTV組成物中に使用される充填剤の量は所望により本発明の目的に支障をきたさないように選択される。

【0017】成分(E)はジアルキルスズカルボキシレート、アルキルチタネート、オルガノシロキシチタン化合物および当業界に知られた種々のその他の縮合触媒のような縮合触媒を含む。成分(F)は成分(A)および(B)の合計重量の約0.01重量%から約20重量%までの範囲の量の、顔料、染料、酸化防止剤、難燃剤、UV安定剤、接着増進剤、熱安定剤、防かび安定剤、殺菌剤、抗菌物質、等のような種々の添加剤を種々に組み合わせて含むことができる。

【0018】アセトキシ、ケトキシモまたはアルコキシシリコーンシーラントに言及するときは、これは前記に定義した一般組成を有し、オルガノポリシロキサン成分(A)の末端基がそれぞれアセトキシ、ケトキシモまたはアルコキシ基であるシーラントとして定義するものである。また、アルコキシ基とは、アルコキシにアルキル、アリールおよびアルキルアリールで置換された

アルコキシ基をも共に包含するものと定義するものである。

【0019】糸引きは可動表面に対して標準の45°の角度でコーキングカートリッジを保持する試験ジグを使用して測定される。コーキングカートリッジのノズルが標準化された0.375"の外径に切断される。少量のシーラントをパラフィルム(parafilm)層で保護された可動表面上に押し出す。可動表面を300インチ/分の速度に係合させて動きを開始させる。シーラントのビードのテールがコーキングカートリッジから離脱されたら試験は完了する。糸引きはシーラントビードがコーキングカートリッジから離脱したときの塗布されたビードの基部から離脱破断点まで測定された走行長として定義される。シーラントビードの走行長が短いほど糸引きが減少されていることを示す。添付の実施例に示されるように、受容しうる糸引き測定値は3.5インチ以下である。

【0020】アルキルフェノールにおけるように化学用語アルキルが一般的に使用されるとき、この用語は飽和されていても不飽和でもよくそして芳香族置換基も含むことができる1〜約40の炭素原子を含有する一価の炭化水素基を意味することが意図されている。本発明の以

*下の実施例は例示としてのみ掲げられており特許請求の範囲に対して限定的に解釈されるべきではない。比較例は特に結果の予想外の性質を実証する目的で呈示されている。

【0021】実験例

実施例 1: この実験は糸引きを減少するためにアセトキシシーラント調合組成物中にシリコーンポリエーテル界面活性剤1.5重量%を添加した有効性を実証する。2つのシーラント調合組成物の違いはただ第二の調合組成物に1.5重量%のシリコーンポリエーテル界面活性剤が添加されている点だけである。シーラントの組成はジメチルシリコーン油72.74重量%、ジメチル6.00重量%、フュームドまたは熱生成シリカ8.87重量%、ステアリン酸アルミニウム0.10重量%および触媒溶液4.00重量%である。触媒溶液は以下の成分: メチルトルアセトキシシラン72.2664重量%、ジブチルアセトキシシラン27.1371重量%およびジブチルスズジラウレート0.5964重量%から成っている。シーラントは75℃および50%相対湿度で7日間硬化させた後に物性を試験した。対照例および対照例に非イオン界面活性剤を加えたものの処理特性および物性を表1に示す。

表 1: シリコーンポリエーテル界面活性剤の混入による糸引きの減少

測定値	対照例	対照例+1.5重量% 界面活性剤
塗布速度 g/分	265	215
不粘着時間 分	13	11
ボーイング・フロー in	0.10	0.05
ショアA硬さ	20	21
引張 psi	230	455
伸び %	470	670
100%での弾性率 psi	60	75
糸引き in	>5	1.5
<u>熱老化特性 100℃; 24時間</u>		
ショアA硬さ	19	22
引張 psi	260	300
伸び %	490	495
100%での弾性率 psi	60	70
<u>引きはがし粘着力特性 (628)</u>		
ガラス 引きはがし力: lbs	28	32
凝集破壊%	100	100
アルケナド・アルミニウム 引きはがし力: lbs	24	28
凝集破壊%	100	100
圧延仕上アルミニウム 引きはがし力: lbs	17	30
凝集破壊%	100	100
陽極酸化アルミニウム 引きはがし力: lbs	24	35
凝集破壊%	100	100

実施例 2: この実験は糸引きを減少するためにアセトキシシーラント調合組成物中にシリコーンポリエーテル界面活性剤1.0重量%を添加した有効性を実証する。

2つのシーラント調合組成物の違いはただ第二の調合組成物に1.0重量%のシリコーンポリエーテル界面活性剤が添加されている点だけである。シーラントの組成は

11

ジメチルシリコーン油72.74重量%、ジメチル6.00重量%、フュームドまたは熱生成シリカ8.87重量%、ステアリン酸アルミニウム0.10重量%および触媒溶液4.00重量%である。触媒溶液は以下の成分：メチルトルアセトキシシラン72.2664重量%、ジブチルアセトキシシラン27.137*

表 2：シリコーンポリエーテル界面活性剤の混入による糸引きの減少

測定値	対照例	対照例+1.0重量% 界面活性剤
塗布速度 g/分	240	145
不粘着時間 分	18	18
ボーイング・フロー in	0.10	0.05
ショアA硬さ	17	16
引張 psi	250	200
伸び %	515	460
100%での弾性率 psi	60	55
糸引き in	>5	2.5
<u>熱老化特性 50℃；168時間</u>		
ショアA硬さ	14	14
引張 psi	215	215
伸び %	550	545
100%での弾性率 psi	50	50

実施例 3：この実験は有機可塑剤をも含有するアセトキシシーラント調合組成物中に糸引きを減少するためにポリエチレングリコール界面活性剤1.0重量%を添加した有効性を実証する。2つのシーラント調合組成物の違いはただ第二の調合組成物に1.0重量%のポリエチレングリコール界面活性剤が添加されている点だけである。シーラントの組成はジメチルシリコーン72.00重量%、ポリブテンポリマー14.80重量%、フュームドまたは熱生成シリカ8.90重量%、ステアリン酸*

*1重量%およびジブチルスズジラウレート0.5964重量%から成っている。シーラントは75℃および50%相対湿度で7日間硬化させた後に物性を試験した。対照例および対照例に非イオン界面活性剤を加えたものの処理特性および物性を表2に示す。

※アルミニウム0.10重量%、ポリプロピレングリコール0.2重量%および触媒溶液4.00重量%である。触媒溶液は以下の成分：メチルトルアセトキシシラン72.2664重量%、ジブチルアセトキシシラン27.1371重量%およびジブチルスズジラウレート0.5964重量%から成っている。シーラントは75℃および50%相対湿度で7日間硬化させた後に物性を試験した。対照例および対照例に非イオン界面活性剤を加えたものの処理特性および物性を表3に示す。

表 3：ポリエチレングリコール界面活性剤の混入による糸引きの減少

測定値	対照例	対照例+1.0重量% 界面活性剤
塗布速度 g/分	462	423
不粘着時間 分	16	17
ボーイング・フロー in	0.10	0.10
ショアA硬さ	23	22
引張 psi	160	205
伸び %	285	345
100%での弾性率 psi	70	70
糸引き in	4.5	1.25
<u>熱老化特性 50℃；168時間</u>		
ショアA硬さ	18	12
引張 psi	185	185
伸び %	370	450
100%での弾性率 psi	60	45

実施例 4：30mmのWerner-Pfleiderer (WP)二軸スクリュウ押出機を使用して、メトキシ硬化性一液型の界面活性剤を含まないRTV組成物（"組成物1"と呼ぶ

こととする）を以下のようにして製造した。

【0022】RTV組成物1：

(1) 125.000センチポイズの粘度を有するα、

13

ω -メチルジメトキシ末端PDMSポリマー100重量部、(2) D₄ で処理された強化用フュームドシリカ充填剤18.8重量部、(3) 100センチポイズの粘度を有する α , ω -トリメチルシリル末端PDMS流体20.6重量部、(4) 50センチポイズの" M, D, T" シラノール流体10.2重量部、(5) ヘキサメチルジシラザン：ヒドロキシ／メタノールスカベンジャー3.1重量部、(6) メチルトリメトキシシラン：架橋剤0.8重量部、(7) アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン：接着促進剤1.6重量部、および

(8) 1：1モル比のジブチルスズジアセテートおよびジブチルスズジラウレート0.23重量部。
【0023】押出機のセクション1-10を75°Fに加熱した。押出機のセクション11-14を0°Fのグリコール冷却材で冷却した。WPのバレル1に125,000センチポイズの粘度を有する α , ω -メチルジメトキシ末端PDMSポリマーおよびD₄ で処理された強化用フュームドシリカ充填剤を連続的に計量して装入した。WPのバレル6に25°Cで100センチポイズの粘度を有する α , ω -トリメチルシリル末端PDMS流

14

体、50センチポイズの" M, D, T" シラノール流体、ヘキサメチルジシラザン：ヒドロキシ／メタノールスカベンジャー、メチルトリメトキシシラン：架橋剤、アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン：接着促進剤並びに1：1モル比のジブチルスズジアセテートおよびジブチルスズジラウレートの溶液を連続的に計量して装入した。WPのバレル11に6mmHgの脱気用の真空をかけた。RTVシーラントはWP出口温度25-35°Cで40lb/時間の速度で製造された。

【0024】製造から24時間後、組成物1を糸引き度および塗布速度について試験した。結果を表4に示す。受容しうる糸引き値は最大3.5インチである。受容しうる塗布速度値は最小120g/分である。

実施例 5：実施例4に記載したのと同じベースRTV調合組成物および連続WP混合手順を使用して非イオン界面活性剤含有RTV組成物を調製した。実施例4に記載された α , ω -メチルジメトキシ末端PDMSポリマー100重量部あたり1.0重量部の以下の市販の非イオン界面活性剤を含有する" 組成物1" タイプのRTVシーラントを調製した。

RTV組成物No.	非イオン界面活性剤	タイプ	供給源
2	SF1023	シリコンポリマー(SPEC)	GEシリコン
3	SF1550	SPEC	GEシリコン
4	SF1288	SPEC	GEシリコン
5	Pluriol E-200	ポリエチレン glycol (PEG)	BASF
6	Pluriol E-300	PEG	BASF
7	Pluriol E-400	PEG	BASF
8	Pluriol E-600	PEG	BASF
9	Pluriol P-600	PEG	BASF
10	Pluriol P-900	PEG	BASF
11	Pluriol P-2000	PEG	BASF
12	Pluriol P-4000	PEG	BASF
13	Pluronic 25R2	エチレンオキシドポリマー(EO-PO)	BASF
14	Pluronic 31R1	EO-PO	BASF
15	Pluronic L44	EO-PO	BASF
16	Pluronic L62	EO-PO	BASF
17	Pluronic L64	EO-PO	BASF
18	Pluronic L92	EO-PO	BASF
19	Pluronic L101	EO-PO	BASF
20	Pluracol P410	不詳の非イオン界面活性剤 (UNI)	BASF
21	Pluracol 628	UNI	BASF
22	Pluracol 710	UNI	BASF
23	Pluracol 735	UNI	BASF

15			16
24	Pluracol 975	UNI	BASF
25	Pluracol P1010	UNI	BASF
26	Pluracol 1250D	UNI	BASF
27	Pluracol 4000D	UNI	BASF
28	Pluracol W5100N	ホ'リアルコキシ ホ'リエーテル	BASF
29	Pluracol	PEG	BASF
30	Pluracol	PEG	BASF
31	Pluracol	PEG	BASF
32	Pluracol	PEG	BASF
33	Pluracol	PEG	BASF
34	Iconol TDA-9	トリデ'シルアルコール イトキシレート	BASF
35	Iconol OP-10	オクチルフェノール イトキシレート	BASF
36	Tetronic 304	イチレン ブ'ロヒ'レンオキシド イチレンジ'アミン ブ'ロクコホ'リマー	BASF
37	Polytergent SLF-18	UNI	Olin
38	Polytergent SL-22	UNI	Olin
39	Polytergent SL-62	UNI	Olin
40	Polytergent P-17-A	UNI	Olin
41	Colorsperse 188A	ジ'オレート	Henkel
42	Emulan A	UNI	BASF
43	Emulan EL	UNI	BASF
44	Emulan OK5	イトキシル化 脂肪アルコール	BASF
45	Emulan ELP	イトキシル化 ヒマシ油	BASF
46	Emulan P0	アルキルフェノール イトキシレート	BASF
47	Liponic EG1	イトキシル化 グ'リセリン	LIP0
48	Liponic EG7	イトキシル化 グ'リセリン	LIP0
49	Liponate GC	カブ'リル-カブ'リン酸 トリグ'リセリド	LIP0
50	Liponate PC	ブ'ロヒ'レンジ'リコール ジ'カブ'リレート	LIP0
51	Lipocal L4	ホ'リオキシイチレン I-テル	LIP0
52	Ucon LB65	イチレンオキシド ブ'ロヒ'レンオキシド ホ'リグ'リコール (EO-PO-PG)	Union Carbide
53	Ucon LB135	EO-PO-PG	Union Carbide
54	Ucon LB285	EO-PO-PG	Union Carbide
55	Triton X-100	イチレンオキシド グ'リコール	Union Carbide

製造から 24 時間後、組成物 2-55 を糸引き度[第一印象品質糸引き試験(First Impression Quality Stringiness Test) #2-7タッチメント]について試験した。結果を表 4 に示す。

【0025】実施例 6：実施例 4 に記載された α , ω -メチルジメトキシ終端 PDMS ポリマー 100 重量部あたり 0.80 重量部のシリコンポリエーテルコポリマー界面活性剤を添加して実施例 4 を繰り返した(組成物 #56)。糸引き試験の結果を表 4 に示す。

【0026】実施例 7：実施例 4 に記載された α , ω -メチルジメトキシ終端 PDMS ポリマー 100 重量部あたり 0.40 重量部のシリコンポリエーテルコポリマー界面活性剤を添加して実施例 4 を繰り返した(組成物 #57)。糸引き試験の結果を表 4 に示す。

【0027】実施例 8：実施例 4 に記載された α , ω -メチルジメトキシ終端 PDMS ポリマー 100 重量部あたり 1.7 重量部のシリコンポリエーテルコポリマ

ー界面活性剤を添加して実施例 4 を繰り返した(組成物 #58)。糸引き試験の結果を表 4 に示す。

【0028】実施例 9：実施例 4 に記載された α , ω -メチルジメトキシ終端 PDMS ポリマー 100 重量部あたり 0.40 重量部の Pluriol E200 界面活性剤を添加して実施例 4 を繰り返した(組成物 #59)。糸引き試験の結果を表 4 に示す。

実施例 10：実施例 4 に記載された α , ω -メチルジメトキシ終端 PDMS ポリマー 100 重量部あたり 0.80 重量部の Pluriol E200 界面活性剤を添加して実施例 4 を繰り返した(組成物 #60)。糸引き試験の結果を表 4 に示す。

【0029】実施例 11：実施例 4 に記載された α , ω -メチルジメトキシ終端 PDMS ポリマー 100 重量部あたり 1.70 重量部の Pluriol E200 界面活性剤を添加して実施例 4 を繰り返した(組成物 #61)。糸引き試験の結果を表 4 に示す。

表 4：RTV における界面活性剤の評価

RTV 組成物 #	糸引き；インチ	塗布速度；g/分
1	8.5	294
2	4.5	265
3	3.5	219
4	2.0	145
5	1.0	138
6	2.0	162
7	4.0	198
8	5.0	215
9	4.5	207
10	4.0	219
11	4.0	223
12	4.5	201
13	4.5	233
14	4.5	217
15	4.0	228
16	1.5	204
17	3.0	235
18	3.0	191
19	2.5	168
20	5.5	241
21	2.5	198
22	4.5	249
23	0.0	84
24	4.5	202
25	3.5	183
26	2.5	168
27	4.0	219
28	4.0	229
29	1.5	138
30	1.5	144
31	2.0	156

19

20

32	2. 5	156
33	3. 5	185
34	3. 5	162
35	4. 0	172
36	1. 5	138
37	4. 5	209
38	4. 5	211
39	4. 5	235
40	4. 5	213
41	4. 5	239
42	4. 5	220
43	5. 0	241
44	6. 0	229
45	3. 0	171
46	3. 5	182
47	2. 0	162
48	1. 0	114
49	2. 0	174
50	5. 5	214
51	4. 0	199
52	4. 5	189
53	5. 5	238
54	3. 5	169
55	4. 5	197
56	2. 5	162
57	4. 5	246
58	1. 5	126
59	3. 5	188
60	2. 5	144
61	2. 5	126

表4に示された結果は試験したかなりの割合の界面活性剤が3.5インチ以下の糸引き測定値をもたらしていないことを実証している。それ故に、非イオン界面活性剤の全てが調製されそして試験された室温硬化性シーラントの糸引きの減少をもたらすよう働くわけではない。ただ非イオン界面活性剤のあるもののみが糸引きの減少に

成功を収めていることからすれば、これらの界面活性剤による糸引きの減少は当然ながら予想外のことである。追加の実験によれば陽イオン界面活性剤並びに陰イオン界面活性剤は硬化機構を妨げることが実証されており、それ故にこれらのタイプの界面活性剤は糸引きの減少には適さない。

フロントページの続き

(72)発明者 ゲリー・モーガン・ルーカス
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スコ
ティア、セイント・アンソニー・レーン、21
番

(72)発明者 キンバリー・エム・フィッツサイモンズ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、サラト
ガ・スプリングス、ムーア・アヴェニュー、26番